

Docket No.: 70728-011

**PATENT**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Application of	:	Customer Number: 20277
	:	
Yoshio TAKASU, et al.	:	Confirmation Number:
	:	
Serial No.:	:	Group Art Unit:
	:	
Filed: March 26, 2004	:	Examiner: Unknown
	:	
For:		RUTHENIC ACID NANOSHEET AND PRODUCTION METHOD THEREOF

**CLAIM OF PRIORITY AND  
TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT**

Mail Stop CPD  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicants hereby claim the priority of:

**Japanese Patent Application No. 2003-092872, filed March 28, 2003**

cited in the Declaration of the present application. A certified copy is submitted herewith.

Respectfully submitted,

MODERMOTT, WILL & EMERY

  
Michael E. Fogarty  
Registration No. 36,139

600 13<sup>th</sup> Street, N.W.  
Washington, DC 20005-3096  
(202) 756-8000 MEF:tlb  
Facsimile: (202) 756-8087  
**Date: March 26, 2004**



70728-011  
TAKASU, et al.  
March 26, 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

*McDermott, Will & Emery*

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    3 月 2 8 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 9 2 8 7 2  
Application Number:

[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 0 9 2 8 7 2 ]

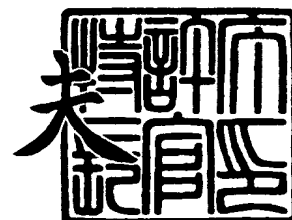
出 願 人                      杉 本   渉  
Applicant(s):



2 0 0 4 年    1 月 3 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 4 5 3 6



【書類名】 特許願  
【整理番号】 IPOSW30001  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C01G 55/00  
H01G 9/42

## 【発明者】

【住所又は居所】 長野県上田市大字古里 8 3 2 - 1 3

【氏名】 高須 芳雄

## 【発明者】

【住所又は居所】 長野県上田市中心 2 - 2 4 - 1 0 大学宿舎

【氏名】 村上 泰

## 【発明者】

【住所又は居所】 長野県上田市中心 1 2 4 - 2

【氏名】 杉本 渉

## 【特許出願人】

【住所又は居所】 長野県上田市中心 1 2 4 - 2

【氏名又は名称】 杉本 渉

## 【代理人】

【識別番号】 100072431

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 石井 和郎

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100117972

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 河崎 眞一

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066936

【納付金額】 21,000円



【提出物件の目録】

【物件名】	明細書	1
【物件名】	図面	1
【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

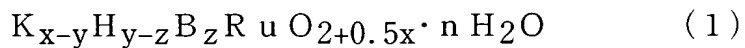
【書類名】 明細書

【発明の名称】 層状ルテニウム酸化合物、その製造方法およびそれを用いた電気化学素子用電極

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (001)、(002)、(003)、および(004)の各面で強い回折強度を有し、厚みが1 nm以下の層状結晶構造を有することを特徴とする層状ルテニウム酸化合物。

【請求項2】 式(1)



[ただし、Bは(R)<sub>m</sub>NH<sub>4-m</sub>または(R)<sub>m-n</sub>(R')<sub>n</sub>NH<sub>4-m</sub>(RおよびR'はCH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>、m=0~4、n=0~3、p=0~18)で表されるアルキルアンモニウムであり、0<x<1、0≤y<x、0≤z<y、0≤n≤10]

で表される層状ルテニウム酸化合物。

【請求項3】 酸化ルテニウムとカリウム塩を700~900℃で加熱することを特徴とする層状ルテニウム酸カリウムの製造方法。

【請求項4】 酸化ルテニウムと水酸化カリウムとを500~700℃で熔融処理することを特徴とする層状ルテニウム酸カリウムの製造方法。

【請求項5】 層状ルテニウム酸カリウムを酸性溶液中で処理することを特徴とするプロトン型層状ルテニウム酸水和物の製造方法。

【請求項6】 プロトン型層状ルテニウム酸水和物に、(R)<sub>m</sub>NH<sub>4-m</sub>または(R)<sub>m-n</sub>(R')<sub>n</sub>NH<sub>4-m</sub>(RおよびR'はCH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>、m=0~4、n=0~3、p=0~18)で表されるアルキルアンモニウムを反応させることを特徴とするアルキルアンモニウム-層状ルテニウム酸層間化合物の製造方法。

【請求項7】 プロトン型層状ルテニウム酸水和物に、(R)<sub>m</sub>NH<sub>3-m</sub>または(R)<sub>m-n</sub>(R')<sub>n</sub>NH<sub>3-m</sub>(RおよびR'はCH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>、m=0~3、n=0~2、p=0~18)で表されるアルキルアミンを反応させることを特徴とするアルキルアンモニウム-層状ルテニウム酸層間化合物の製造方法。



【請求項 8】 請求項 1 または 2 記載の層状ルテニウム酸化合物を含む電気化学素子用電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なルテニウム酸化合物、その製造方法、およびルテニウム酸化合物を用いた電気化学素子用電極に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、蓄電機能を有する電気化学素子の代表的なものは、電気二重層キャパシタ、電気化学キャパシタ、二次電池、電気量記憶素子などであり、それぞれの特徴を生かした応用機器で実用化されている。

電気二重層キャパシタは、二次電池に比べ高出力密度で、寿命が長く、高信頼性が要求されるバックアップ電源等に使用されている。一方、二次電池は、電気二重層キャパシタに比べ高エネルギー密度であり、最も代表的な歴史的な蓄電デバイスである。しかし、二次電池は、その寿命が電気二重層キャパシタに比べ短く、一定期間使用後は交換する必要がある。また、電気量記憶素子は、繰り返し使用可能なタイマーとして実用化されているが、10～15年のような長時間タイマーの開発が課題であつた。

【0003】

これらの蓄電デバイスの主な特徴の相違は、その電気エネルギーの蓄電メカニズムによるものである。

電気化学キャパシタは、 $RuO_2$ 、 $IrO_2$ 、 $Co_3O_4$ のような金属のルチル型などの酸化物の表面と電解液の界面で、電気化学吸着現象により発現する容量をもっている。この容量は擬似容量と呼ばれ、活性炭電極表面と電解液界面で生じる電気二重層容量と区別される。従って、電気化学キャパシタでは、電極と電解液の界面で電気化学反応は起こらず、充放電時には、電解液中に含有するイオンが移動するだけである。このため二次電池と比較して、劣化が起こり難く、イオンの移動速度が速いため、長寿命であり、高出力密度である。

**【0004】**

一方、二次電池では、電極と電解液の間の電気化学反応を利用するため、充放電により劣化が起こる。化学反応速度は、相対的に遅く、寿命が短く、出力密度は、比較的小さい。しかし、電極材料自体が化学エネルギーの形でエネルギーを蓄えるため、電極と電解液の界面しかエネルギーを蓄えることができない電気二重層キャパシタに比べ、高エネルギー密度を有する。

**【0005】**

これらの従来例の蓄電デバイスに対して、電気二重層キャパシタの特徴である高出力密度、長寿命と、二次電池の特徴である高エネルギー密度とを併せ持つ電気化学キャパシタが提案されている。この電気化学キャパシタに用いられる電極材料として、代表的なものがルテニウム、イリジウム、コバルトである。これらの材料はいずれも高価であり、その低コスト化および高性能化が課題である。

**【0006】**

その解決策として、ルチル型のルテニウム酸化物を分散担持させたり、ルテニウム化合物とバナジウム化合物を活性炭に吸着させた電極材料が提案されたり（特許文献1参照）、ルテニウム化合物とバナジウム化合物を固溶体で電極に含有させる方法等がある。

**【0007】****【特許文献1】**

特開平11-354389号公報

**【0008】****【発明が解決しようとする課題】**

ルテニウム化合物が高価なため、活性炭のようなホスト電極材料の表面に微粒子状に分散担持すると、ルテニウム化合物の結晶は、ルチル型または無定型となり、初期性能は期待されるが、長期に充放電を繰り返すとホスト材料から脱落する現象が生じる。また、バナジウムのような化合物を混入させると、ホスト材料との結合強度が劣化し、長期間の充放電で、ルテニウム化合物の脱落が生じ、長期の寿命に課題を有する。

**【0009】**

一般に黒鉛のような層状化合物は、電極材料としてこれまで注目されてきた。しかし、層状化合物は、易黒鉛材料や  $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{CoO}_2$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$  等であり、ルテニウムの層状化合物の合成は困難であつた。

本発明は、活性面積が増大し、電荷貯蓄能が大幅に増大された新規な層状ルテニウム酸化合物を提供することを目的とする。

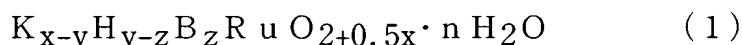
本発明は、また層状ルテニウム酸化合物を用いた、高出力、大容量の電気化学キャパシタを与える電極を提供することを目的とする。

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の層状ルテニウム酸化合物は、(001)、(002)、(003)、および(004)の各面で強い回折強度を有し、厚みが1nm以下の層状結晶構造を有することを特徴とする。

本発明は、式(1)：



[ただし、Bは $(\text{R})_m\text{NH}_{4-m}$ または $(\text{R})_{m-n}(\text{R}')_n\text{NH}_{4-m}$ (RおよびR'は $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_p$ 、 $m=0\sim 4$ 、 $n=0\sim 3$ 、 $p=0\sim 18$ )で表されるアルキルアンモニウムであり、 $0<x<1$ 、 $0\leq y<x$ 、 $0\leq z<y$ 、 $0\leq n\leq 10$ ]

で表される層状ルテニウム酸化合物を提供する。

#### 【0011】

##### 【発明の実施の形態】

本発明者らは、ルテニウム化合物にカリウム塩を添加することにより、1nm以下の厚みを有する層状構造を有する化合物の合成と微粒子化(大面積化)に成功した。また、これらの層状化合物は、ホスト材料としての炭素との複合化、プロトン導電性の付与などにより、電気化学キャパシタの特性を従来の10倍程度に改善できることが判明した。

本発明は、結晶性酸化ルテニウムの結晶構造をナノレベルで水の層と分離した層状酸化ルテニウムを合成し、固体バルク内部での容易なプロトン易動を可能にすることを検討した結果に基づくものである。本発明による層状酸化ルテニウム



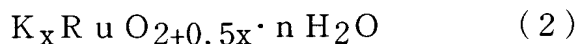
は、電気化学的に安定なナノレベルのシート状酸化ルテニウム結晶（以下ナノシートという）からなる電子伝導層と水または水和プロトンの層からなるプロトン伝導層から構成される。このような電子伝導層とプロトン伝導層の分子レベルでの積層構造のために、結晶性酸化ルテニウムの電荷貯蓄能を大幅に増大させることが可能になり、高出力・大容量スーパーキャパシタとして有用な材料である。

#### 【0012】

本発明の層状ルテニウム酸化合物は、面指数（h k l）の（0 0 1）の各面（ただし  $l = 1 \sim 4$ ）において強い回折強度を有し、特に（0 0 1）面および（0 0 2）面の回折強度は、（0 0 3）面および（0 0 4）面のそれより強いことによって特徴づけられる。また、この層状ルテニウム酸化合物は、厚みが 1 nm 以下の層状結晶構造を有する。

#### 【0013】

本発明の層状ルテニウム酸化合物の第 1 の具体例は、式（2）で表されるルテニウム酸カリウムである。



ただし、 $0 < x < 1$ 、 $0 \leq n \leq 10$  である。

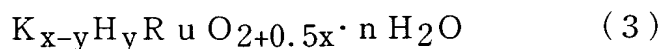
このルテニウム酸カリウムを合成する第 1 の方法は、炭酸カリウム、水酸化カリウムなどのカリウム塩と酸化ルテニウムとを、好ましくは不活性雰囲気中において、 $700 \sim 900^\circ\text{C}$  の温度で加熱処理する方法である。

第 2 の合成方法は、水酸化カリウムと酸化ルテニウムとを  $500 \sim 700^\circ\text{C}$  で溶融処理する方法である。

第 3 の合成方法は、後述のプロトン型ルテニウム酸水和物を水酸化カリウムまたは塩化カリウムの水溶液に分散し、攪拌する方法である。

#### 【0014】

層状ルテニウム酸化合物の第 2 の具体例は、式（3）で表されるプロトン型ルテニウム酸水和物である。



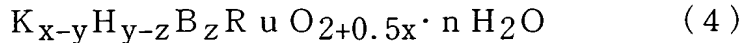
ただし、 $0 < x < 1$ 、 $0 \leq y < x$ 、 $0 \leq n \leq 10$  である。

このプロトン型ルテニウム酸水和物は、層状ルテニウム酸カリウムを出発材料

とし、酸性水溶液中でプロトン交換反応させることにより合成することができる。

#### 【0015】

層状ルテニウム酸化合物の第3の具体例は、式(4)で表されるアルキルアンモニウム-層状ルテニウム酸層間化合物である。これは層状ルテニウム酸化合物にアルキルアンモニウムがインターカレートした化合物である。



ただし、Bは $(R)_mNH_{4-m}$ または $(R)_{m-n}(R')_nNH_{4-m}$ (RおよびR'は $CH_3$ ( $CH_2$ )<sub>p</sub>、 $m=0\sim 4$ 、 $n=0\sim 3$ 、 $p=0\sim 18$ )で表されるアルキルアンモニウムであり、 $0 < x < 1$ 、 $0 \leq y < x$ 、 $0 \leq z < y$ 、 $0 \leq n \leq 10$ である。

#### 【0016】

アルキルアンモニウム-層状ルテニウム酸層間化合物を高誘電率溶媒に分散させると、コロイド状にナノシートが層単位で孤立分散する。これを回収すると、ポーラスで、プロトン伝導性に優れた層状ルテニウム酸化合物が得られる。

本発明の層状ルテニウム酸化合物は、電気化学素子にとどまらず、高分子電解質型燃料電池の電極、光触媒、色素増感湿式太陽電池等に応用が可能である。

#### 【0017】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

##### 《実施例1》

##### 1. 層状ルテニウム酸カリウムの製法:

層状ルテニウム酸カリウムは、固相法または溶融法によって合成することができる。

#### 【0018】

##### (1) 固相法による合成

(a)  $K_2CO_3$ と $RuO_2$ をモル比1.25:1の割合で混合する。(b) Arなどの不活性ガス流通下で850℃にて12時間焼成する。(c) 焼成物を蒸留水で洗浄して余剰のカリウムを除去する。(d) 濾過または遠心分離にて固体成

分を回収する。

$K_2CO_3$ と $RuO_2$ のモル比は、1.1～1.5が好ましい。焼成時は、大気中でも可能であるが、アルゴンガスのような不活性雰囲気の方が好ましい。また、反応温度は、700～900℃が好ましい。

#### 【0019】

##### (2) 熔融法による製法

(a)  $KOH$ と $RuO_2$ をモル比3：1の割合で混合する。(b) 前記の混合物を空气中において600℃で0.5時間熔融する。(c) 蒸留水で洗浄して余剰のカリウムを除去する。(d) 濾過または遠心分離にて固体成分を回収する。

(e) 風乾により水和物が得られ、120℃以上の温度で乾燥することにより無水和物が得られる。

$KOH$ と $RuO_2$ のモル比は、2～3：1が好ましい。熔融温度は、500～700℃が好ましい。雰囲気は、空气中でも可能であるが、不活性雰囲気が好ましい。

#### 【0020】

##### (3) イオン交換法による製法

別な方法として後述のプロトン型層状ルテニウム酸水和物のイオン交換によっても合成できる。以下に合成手順を示す。

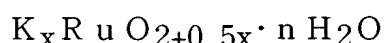
(a) プロトン型層状ルテニウム酸水和物を $KOH$ あるいは $KCl$ 水溶液中に分散する。(b) 60～80℃で攪拌する。(c) 蒸留水で洗浄して余剰のカリウムを除去する。(d) 濾過または遠心分離にて固体成分を回収する。(e) 風乾により水和物が得られ、120℃以上の温度で乾燥することにより無水和物が得られる。

#### 【0021】

### 2. 層状ルテニウム酸カリウムの諸物性：

#### (1) 層状ルテニウム酸カリウムの組成

カリウム型層状ルテニウム酸塩は以下の式で表される。



ここで $x$ は合成条件により異なり、 $0 < x < 1$ である。含水量 $n$ は、120℃

乾燥では  $n = 0 \sim 4$  で、乾燥条件により  $n = 0 \sim 3$  である。含水量は、目的とする電気化学素子により、最適値を決定するが、限率乾燥レベルの維持が必要である。

### 【0022】

#### (2) 層状ルテニウム酸カリウムの外観

走査型電子顕微鏡像を図 1 A および図 1 B に示す。長短長軸方向が数百 nm、厚み数十 nm の板状結晶である。

#### (3) 層状ルテニウム酸カリウムの構造

粉末 X 線回折図形を図 2 に示す。基本面間隔が  $d_{001} = 0.695 \text{ nm}$  の層状構造を有する。それぞれの回折線の帰属は表 1 のとおりである。X 線回折パターンには (001) 面以外の回折面はピーク強度が弱く、帰属が困難である。電子線回折図形を図 3 A に、透過型電子顕微鏡像を図 3 B にそれぞれ示す。酸化ルテニウム層の層厚は 1 nm 以下であり、かつ規則的な二次元配列を有する。

### 【0023】

【表 1】

$2\theta / ^\circ (\text{Cu } \alpha)$	$d / \text{nm}$	$h$	$k$	$l$
12.74	0.695	0	0	1
25.54	0.349	0	0	2
38.72	0.233	0	0	3
52.44	0.174	0	0	4

### 【0024】

上述の結果はカリウム型の例であるが、各種アルカリ金属 (Cs など) にも同様に適応される。

### 【0025】

#### 《実施例 2》

##### 1. プロトン型層状ルテニウム酸水和物の製法：

プロトン型層状ルテニウム酸水和物は、層状ルテニウム酸カリウムを出発材料としてプロトン交換反応により合成することができる。以下に合成手順を示す。

(a) 希塩酸中で層状ルテニウム酸カリウムを  $60^\circ\text{C}$  にて 48 時間攪拌する。(

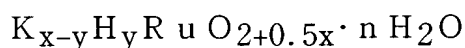
b) 蒸留水で余剰の塩酸を洗浄する。(c) 濾過または遠心分離にて固体成分を回収する。

ここに用いる酸は塩酸に限らない。硫酸、硝酸、臭化水素などでも同様の結果が得られる。また、攪拌時間および温度も合成する量などにより異なる。室温で合成することも可能であるが、反応時間が長くなる。

### 【0 0 2 6】

#### 2. プロトン型層状ルテニウム酸水和物の組成：

プロトン型層状ルテニウム酸水和物は以下の化学組成からなる。



ただし、 $0 < x < 1$ 、 $0 \leq y < x$ 、 $0 \leq n \leq 10$ である。

ここでH量  $y$  は、酸処理条件により異なり、 $60^\circ\text{C}$ にて48時間の酸処理後では $x - y < 0.05$ である。含水量  $n$  は $120^\circ\text{C}$ 乾燥では $n = 0.4$ で、乾燥条件により $n = 0 \sim 10$ である。

### 【0 0 2 7】

#### 3. プロトン型層状ルテニウム酸水和物の外観

走査型電子顕微鏡像を図4Aおよび図4Bに示す。長短長軸方向が数百nm、厚み数十nmの板状結晶である。

### 【0 0 2 8】

#### 4. プロトン型層状ルテニウム酸水和物の構造

粉末X線回折図形を図5に示す。基本面間隔が $d_{001} = 0.457\text{ nm}$ の層状構造を有する。それぞれの回折線の帰属は表2のとおりである。X線回折パターンには、 $(001)$ 面以外の回折面はピーク強度が弱く、帰属が困難である。

### 【0 0 2 9】

【表 2】

$2\theta / ^\circ (\text{Cu}\alpha)$	$d / \text{nm}$	$h$	$k$	$l$
19.46	0.456	0	0	1
39.34	0.229	0	0	2
60.94	0.152	0	0	3

### 【0 0 3 0】

電子線回折図形を図 6 A に、透過型電子顕微鏡像を図 6 B にそれぞれ示す。酸化ルテニウム層の層厚は 1 nm 以下であり、かつ規則的な二次元配列を有する。酸化ルテニウム層は結晶性である。

総じてプロトン型層状ルテニウム酸の構造は、1 nm 以下の酸化ルテニウム層と水和水が 2 次元に規則配列した構造であり、酸化ルテニウム層の表面は表面水酸基で覆われ、かつ明瞭な結晶構造を有する。水和量は特に構造に規定されることなく、無限膨潤に近い状態まで水和可能である。既存の非晶質水和酸化物や電解酸化ルテニウム水和物では、酸化ルテニウムと構造水は無秩序に配列し、かつその水和量は隙間に存在するため、水和量はある程度マクロ構造に規定される。

### 【0031】

#### 《実施例 3》

##### 1. アルキルアンモニウム層状ルテニウム酸層間化合物の製法:

アルキルアンモニウム層状ルテニウム酸層間化合物は、イオン交換反応、ゲスト交換反応あるいは酸塩基反応により得ることができる。以下に合成手順を示す。

##### (1) イオン交換反応による合成

(a) プロトン型層状ルテニウム酸水和物をアルキルアンモニウム水溶液に分散する。(b) 室温で 3 日間攪拌する。(c) 蒸留水で余剰の有機物を洗浄する。(d) 濾過または遠心分離にて固体成分を回収する。

ここで、アルキルアンモニウムは、 $(R)_mNH_{4-m}$  または  $(R)_{m-n}(R')_nNH_{4-m}$  ( $R$  および  $R'$  は  $CH_3(CH_2)_p$ ,  $m=0\sim 4$ ,  $n=0\sim 3$ ,  $p=0\sim 18$ ) である。

### 【0032】

##### (2) 酸塩基反応による合成

(a) プロトン型層状ルテニウム酸水和物をアルキルアミン水溶液に分散する。(b) 室温で 3 日間攪拌する。(c) 蒸留水で余剰の有機物を洗浄する。(d) 濾過または遠心分離にて固体成分を回収する。

ここでアルキルアミンは、 $(R)_mNH_{3-m}$  または  $(R)_{m-n}(R')_nNH_{3-m}$  ( $R$  および  $R'$  は  $CH_3(CH_2)_p$ ,  $m=0\sim 3$ ,  $n=0\sim 2$ ,  $p=0\sim 18$ )

である。

### 【0033】

(3) ゲスト交換反応による合成

(a) アルキルアンモニウム層状ルテニウム酸層間化合物をアルキルアンモニウム水溶液に分散する。(b) 室温で3日間攪拌する。(c) 蒸留水で余剰の有機物を洗浄する。(d) 超遠心分離にて固体成分を回収する。

ここでアルキルアンモニウムは、上のイオン交換反応による合成に用いるものと同じである。

### 【0034】

2. アルキルアンモニウム層状ルテニウム酸層間化合物の組成：

アルキルアンモニウム層状ルテニウム酸層間化合物は、以下の化学組成からなる。

H：アルキルアンモニウム：Ru = y - z : z : 1 (モル比)

ここで有機含有量 x は調製条件、アルキル鎖の種類などにより異なり、 $y < 1$  である

### 【0035】

3. アルキルアンモニウム層状ルテニウム酸層間化合物の外観：

セチルトリメチルアンモニウム層状ルテニウム酸層間化合物の走査型電子顕微鏡像を図7に示す。約2.8 nm間隔の縞状の繰り返しが見える。この繰り返しは後述のXRDによる基本面間隔である。

### 【0036】

4. アルキルアンモニウム層状ルテニウム酸層間化合物の構造：

エチルアンモニウム層状ルテニウム酸層間化合物、テトラブチルアンモニウム層状ルテニウム酸層間化合物、およびセチルトリメチルアンモニウム層状ルテニウム酸層間化合物それぞれの粉末X線回折図形を図8、図9および図10に示す。それぞれ基本面間隔が $d_{001} = 0.816$ 、 $1.68$ 、および $2.76$  nmの層状構造を有する。それぞれの回折線の帰属は表3、表4および表5の通りである。

### 【0037】

【表 3】

$2\theta / ^\circ (\text{Cu } \alpha)$	$d / \text{nm}$	$h$	$k$	$l$
10.86	0.815	0	0	1
21.72	0.409	0	0	2
32.92	0.272	0	0	3
44.38	0.204	0	0	4

【0038】

【表 4】

$2\theta / ^\circ (\text{Cu } \alpha)$	$d / \text{nm}$	$h$	$k$	$l$
5.22	1.693	0	0	1
10.46	0.846	0	0	2
15.82	0.560	0	0	3
21.22	0.419	0	0	4
26.66	0.334	0	0	5
32.16	0.278	0	0	6
37.76	0.238	0	0	7
43.56	0.208	0	0	8

【0039】

【表 5】

$2\theta / ^\circ (\text{Cu } \alpha)$	$d / \text{nm}$	$h$	$k$	$l$
3.22	2.742	0	0	1
6.48	1.364	0	0	2
9.69	0.913	0	0	3
12.88	0.688	0	0	4
15.99	0.554	0	0	5
19.32	0.460	0	0	6
22.50	0.395	0	0	7
25.75	0.346	0	0	8
28.80	0.310	0	0	9

【0040】

## 《実施例 4》

## 1. コロイド状層状ルテニウム酸ナノシートの製法:



コロイド状層状ルテニウム酸ナノシートは、テトラブチルアンモニウム一層状ルテニウム酸層間化合物を溶媒に分散することにより合成する。以下に合成手順を示す。

(a) テトラブチルアンモニウム一層状ルテニウム酸層間化合物を高誘電率溶媒に分散させる。(b) 超音波処理し、攪拌する。(c) 遠心分離 (2000 rpm) にてコロイド成分 (上澄み) を回収する。

高誘電率溶媒としては、水、メタノール、イソプロピルアルコール、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、プロピレンカーボネートなどを用いることができる。

#### 【0041】

#### 2. コロイド状層状ルテニウム酸ナノシートの組成：

コロイド状層状ルテニウム酸ナノシートは、以下の化学組成からなる。

高誘電率溶媒：テトラブチルアンモニウム：層状ルテニウム酸ナノシート =  $100 - x : 0.075x : x$  (モル比)

ここで  $x$  はテトラブチルアンモニウム一層状ルテニウム酸層間化合物の濃度であり、約  $2 \sim 100 \mu\text{g/L}$  である。

#### 【0042】

#### 3. コロイド状層状ルテニウム酸ナノシートの外観：

炭素支持コロイド状層状ルテニウム酸ナノシートの走査型電子顕微鏡像を図 11 に示す。長短長軸方向が数百 nm、ナノメートルオーダーの厚みの孤立したナノシート結晶である。

#### 【0043】

#### 4. コロイド状層状ルテニウム酸ナノシート (テトラブチルアンモニウム一層状ルテニウム酸層間化合物薄膜) の構造：

コロイド状層状ルテニウム酸ナノシートを含む分散液をガラス基板にキャストすると、テトラブチルアンモニウム一層状ルテニウム酸層間化合物の配向薄膜が得られる。粉末 X 線回折図形を図 12 に示す。基本面間隔が  $d_{001} = 1.68 \text{ nm}$  の層状構造を有し、極めて良い c 軸配向性を有する。それぞれの回折線の帰属は表 6 の通りである。

【 0 0 4 4 】

【表 6】

$2\theta / ^\circ (\text{Cu } \alpha)$	$d / \text{nm}$	$h$	$k$	$l$
5.22	1.693	0	0	1
10.46	0.846	0	0	2
15.82	0.560	0	0	3
21.22	0.419	0	0	4
26.66	0.334	0	0	5
32.16	0.278	0	0	6
37.76	0.238	0	0	7
43.56	0.208	0	0	8

【 0 0 4 5 】

## 《実施例 5》

1. プロトン型層状ルテニウム酸水和物を用いた電気化学スーパーキャパシタ用電極の製法と電気化学キャパシタの容量：

プロトン型層状ルテニウム酸水和物を水、ジメチルホルムアミドなどの溶媒中に分散し（約  $40 \mu\text{g/L}$ ）、グラッシー・カーボンロッドの切断面（直径  $5 \text{ mm}$ ）に滴下し、固定化剤としてデュポン社より *N a f i o n* の名で販売されているパーフルオロカルボン酸イオノマーをさらに滴下し、乾燥して、プロトン型層状ルテニウム酸水和物を担持したグラッシーカーボン（以下  $\text{HRO/GC}$  で表す）電極を作製する。図 13 は、 $\text{HRO/GC}$  電極を  $0.5 \text{ M}$  硫酸電解液中において、白金メッシュを対極、 $\text{Ag/AgCl}$  を参照極として  $500 \sim 2 \text{ mV/s}$  で走査した時のサイクリックボルタモグラム（CV）を示す。高速走査時においては、擬似二重層キャパシタ特有の正形状の CV が得られ、低速走査時には、擬似二重層キャパシタ的な容量に加えて、酸化還元に起因する酸化還元容量が得られる。擬似二重層キャパシタ的な容量は、走査速度にほとんど依存せず、酸化還元容量は、走査速度の低下とともに増加する。

【 0 0 4 6 】

表 7 に各々の走査速度で得られた CV から求めた  $\text{HRO/GC}$  電極のキャパシタンスを示した。走査速度の減少にともないキャパシタンスはわずかに増加する

。これは先に述べた酸化還元容量の増加分による。得られたキャパシタンスは電解酸化により合成した水和酸化ルテニウムと同程度であり、ルチル型構造の結晶性酸化ルテニウムより一桁大きい。

この根拠は、酸化ルテニウムの擬似二重層容量を約  $80 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  (マイクロファラッド/実表面積) と一般に言われ、これを用いて  $50 \text{ mV}/\text{s}$  でのキャパシタンス ( $330 \text{ F}/\text{g}$ ) から活性表面積を計算すると、 $410 \text{ m}^2/\text{g}$  になる。従来のルチル型  $\text{RuO}_2$  の表面積は  $10 \text{ nm}$  の微粒子でも  $50 \sim 60 \text{ m}^2/\text{g}$  (BET法による比表面積) である。

【0047】

【表7】

走査速度/ $\text{mV s}^{-1}$	キャパシタンス/ $\text{F g}^{-1}$	電気化学活性面積/ $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$
0.2	375	469
0.5	363	454
2	352	440
5	347	434
20	337	421
50	330	413
200	319	399
500	301	376

【0048】

プロトン型層状ルテニウム酸水和物は、既存の非晶質酸化ルテニウム水和物やルチル型酸化ルテニウムとは異なる特徴を有する。以下にその特徴をあげる。

(i) 電気化学的に活性な表面積が極めて大きい。プロトン型層状ルテニウム酸は  $1 \text{ nm}$  以下の層厚からなり、層間にはプロトンおよび水和プロトンが自由に移動可能である。比表面積は  $470 \text{ m}^2/\text{g}$  にまで達する。

(ii) HRO/GCにおいては、遅い充放電（低速走査あるいは小電流充放電）時には明瞭なレドックス対が現れる。これは結晶性を有する構造に依存するため、非晶質水和酸化ルテニウムでは得られない容量成分である。このレドックス容量は活性表面積に依存する。結晶性のルチル型酸化ルテニウムでは、このレドックス容量は粒子表面でしか得られないためその寄与は極めて小さい。結晶性のルチ

ル型酸化ルテニウムの活性表面積は  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、プロトン型層状ルテニウム酸はその 10 倍近い  $470 \text{ m}^2/\text{g}$  である。プロトン型層状ルテニウム酸の場合、層間そのものが電気化学に活性であるため、結晶性のルチル型酸化ルテニウムでは達成し得ないレドックス容量が得られる。

#### 【0049】

(iii) HRO/GC においては、極めて早い充放電（高速走査あるいは大電流充放電）時でも一定の容量が得られる。これは非ファラディックな電気二重層容量成分と擬ファラディックな容量成分からなる。この容量成分は電気化学活性表面積に依存する。結晶性のルチル型酸化ルテニウムでは、この容量成分は粒子表面でしか得られないためその寄与は極めて小さい。結晶性のルチル型酸化ルテニウムの活性表面積は  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、プロトン型層状ルテニウム酸はその 10 倍近い  $470 \text{ m}^2/\text{g}$  である）。プロトン型層状ルテニウム酸の場合、層間そのものが電気化学的に活性であるため、結晶性のルチル型酸化ルテニウムでは達成し得ない擬似容量が得られる。

#### 【0050】

総じて、プロトン型層状ルテニウム酸においては、結晶性酸化ルテニウム層の間に電解液が浸透することが可能であり、電子伝導性ネットワークを損なうことなくプロトン導電性を付与することができた。加えて、層厚  $1 \text{ nm}$  以下という原子レベルまで酸化ルテニウム層を微細化できた結果、活性表面積は極めて高く、 $470 \text{ m}^2/\text{g}$  を達成できた。これらの結果、層表面での極めて早い非ファラディックな電気二重層容量成分と擬ファラディックな容量成分が得られるために、大電流充放電時でも大きなキャパシタンスが得られる。加えて、結晶性構造由来の層表面でのレドックス容量も得られるため、低速充放電時にはさらに大きなキャパシタンスが得られる。したがって、層状酸化ルテニウム酸水和物は、急速充放電可能な大容量電気化学スーパー電極材料であり、エネルギー密度・出力密度ともに極めて大きい。

#### 【0051】

このようにエネルギー密度・出力密度ともに極めて大きい理由は、プロトン・電子混合導電性に優れることと推定され、一般にプロトン・電子混合導電性が良好

であるという点については、 $i-V$ 特性 (CV) が良いということから類推できる。つまり、早い走査速度においても立ち上がりが良く、キャパシタに類似した正方形形状を保っており、抵抗が入っていないことから理解できる。数値データからの論拠としては表7および表9において走査速度を早くしてもキャパシタンスロスがほとんど見受けられないことから推定できる。

### 【0052】

例えば、 $0.2 \text{ mV/s}$  のキャパシタンスを100%として、走査速度を早くした時のキャパシタンスロスは、ルチル型  $\text{RuO}_2$  およびルチル型 ( $\text{Ru}$ 、 $\text{V}$ )  $\text{O}_2$  と比較すると、ルチル型の場合は  $500 \text{ mV/s}$  では半減するのに対して、層状  $\text{HRO}$  では80%までしか低下しない。これはプロトン導電性が十分に確保されている結果と考えられる。表8にデータをまとめた。

### 【0053】

【表8】

走査速度/ $\text{mV s}^{-1}$	層状 $\text{HRO}/$ $\text{F g}^{-1}$	ルチル $\text{RuO}_2/$ $\text{F g}^{-1}$	ルチル $(\text{Ru}_{0.5}\text{V}_{0.5})\text{O}_2/$ $\text{F g}^{-1}$
0.2	375 (100)	46 (100)	387 (100)
0.5	363 (97)	38 (83)	321 (83)
2	352 (94)	32 (70)	289 (75)
5	347 (93)	30 (65)	282 (73)
20	337 (90)	27 (59)	252 (65)
50	330 (88)	25 (54)	236 (61)
200	319 (85)	23 (50)	204 (53)
500	301 (80)	22 (48)	186 (48)

### 【0054】

#### 《実施例7》

本発明によるルテニウム酸化合物を電気化学素子に応用する例を説明する。層状ルテニウム酸化合物は、SEM写真やX線回折像から理解されるように、極めて安定した結晶を示している。以下に、電気化学素子を製造する工程を述べる。

### 【0055】

(a) 粉碎工程：層状ルテニウム酸化合物を粗粉碎し、次いで微粉碎し、分級工程を経て、 $8 \sim 2.5 \mu\text{m}$  の粒度に分級する。

(b) 混合、混練工程：分級された層状ルテニウム酸化合物 40 重量部、および活性炭粉末（クラレケミカル（株）製 BP-20、平均粒度  $5\ \mu\text{m}$ 、比表面積  $200\text{m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径  $16\ \text{\AA}$ ） 50 重量部に、導電材料 4 重量部、一次バインダー 2 重量部、永久バインダー 2 重量部、およびゴム系材料 2 重量部を添加し、乾式混合、湿式混合、混練工程を経て、電極材料を調製する。

#### 【0056】

(c) 各種電極材料：導電材料は、アセチレンブラックとケッチェンブラックを重量比 1 : 1 の割合で用いる。一次バインダーには、澱粉とカルボキシメチルセルロースを重量比 1 : 1 の割合で用いる。永久バインダーとして、水系溶媒の場合には、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）のゾル溶液を用い、溶剤系の場合には、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）を用いるのが好ましい。ゴム系材料には、NBR と SBR を重量比 1 : 1 の割合で使用するのが好ましい。活性炭は、椰子殻活性炭、フェノール系活性炭、石炭系ピッチ活性炭、石油系ピッチ活性炭、エアロゲルカーボンの何れの活性炭も使用可能である。

#### 【0057】

(d) 成形工程、乾燥工程：電気化学素子の形状、大きさにより、プレスまたはコーターを使用する。乾燥は、溶剤系では、 $100^\circ\text{C}$  以下で乾燥し、水系では、水分を除去し、一次バインダーを焼却除去し、限率乾燥領域まで完全乾燥し、圧延ローラーで厚み  $120\ \mu\text{m}$  程度のシートにし、これを目的形状に裁断し、電極を得る。コイン型キャパシタ用には、一对のシート状電極をセパレータ（日本鋼管（株）製ポリビニルアルコール系合成紙、厚み  $50\ \mu\text{m}$ ）を介して重ね合わさて電気化学素子とする。シリンダー型キャパシタ用には、一对のシート状の電極を間にセパレータを入れて渦巻き状に巻回して電気化学素子とする。

(e) ハウジング：コイン型またはシリンダー型のケースに前記の素子を電解液とともにハウジングし、電気化学素子を完成させる。

(f) 評価：充放電特性は、実用化を想定した放電レートで、温度は  $85^\circ\text{C}$ 、 $45^\circ\text{C}$ 、 $25^\circ\text{C}$ 、 $0^\circ\text{C}$ 、および  $-20^\circ\text{C}$  で評価を行う。

#### 【0058】

これまでのルテニウム化合物は、酸化ルテニウムが主で、高価なためアイラン

ド状に薄く分散担持していたため、初期性能は優れるが、充放電を繰り返すと活性炭と酸化ルテニウムが剥離する現象が観察され、実用化に至らなかった。しかし、本発明の材料、結晶性が優れ、長期に安定な充放電特性を示した。

#### 【0059】

##### 《実施例 8》

コロイド状ルテニウム酸ナノシートを用いた電気化学スーパーキャパシタ用電極の製法とその電気化学キャパシタ容量：

テトラブチルアンモニウム層状ルテニウム酸層間化合物を高誘電率溶媒に分散することにより、個々のルテニウム酸シートが結晶構造を保持したまま孤立分散（剥離）したコロイド状ルテニウム酸ナノシートは、分散媒に安定に分散しており、膨潤性粘土に類似した性質を有する。このようにして剥離したコロイド状ルテニウム酸ナノシートを含む溶液を用いて粘土修飾電極と同様な手法にてグラッシーカーボンロッド表面にルテニウム酸ナノシート修飾電極を形成した。すなわちコロイド状ルテニウム酸ナノシートを含む溶液をグラッシーカーボンロッド表面に滴下し、乾燥後、前述のパーフルオロカルボン酸イオノマーを滴下し、乾燥して作製した。ルテニウム酸ナノシート修飾電極を、実施例 5 と同様の条件下において、走査速度  $50 \text{ mV/s}$  で走査した時の CV を図 14 に a で示す。比較として剥離していない通常の HRO（プロトン型ルテニウム酸水和物）粒子およびルチル型  $\text{RuO}_2$  粒子の CV をそれぞれ b および c で示した。CV 形状は、層状ルテニウム酸水和物と本質的には同等であるが、ルテニウム酸ナノシート修飾電極の場合、酸化還元反応による容量成分が高速走査時においても明瞭に観測され、全容量への寄与が増加している。ルテニウム酸ナノシート修飾電極ではコロイド状酸化ルテニウム酸ナノシートが再積層時に乱れた構造になり、プロトンの拡散抵抗が減少し、層間への電解液の浸透がよりスムーズに行われる。

#### 【0060】

その結果、表 9 に示すように、キャパシタンスは高速充放電時でも良好なスーパーキャパシタ特性が得られ、層状ルテニウム酸よりもさらにハイパワー用途に対応できる。

#### 【0061】

【表 9】

走査速度/ $\text{mV s}^{-1}$	キャパシタンス/ $\text{F g}^{-1}$	電気化学活性面積/ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
0.2	549	686
0.5	493	616
2	479	599
5	458	572
20	429	536
50	407	509
200	375	469
500	354	443

【0062】

## 《実施例 9》

各種キャパシタとの比較を示す。

活性炭電極を用いた市販の電気二重層キャパシタ、ルチル型酸化ルテニウムを用いた電気化学キャパシタ、および代表的な本発明の電気化学キャパシタを比較するため、それぞれ直径 20 mm、厚さ 1.6 mm のコイン型セルを組み立て、単位体積当たりと単位容積当たりの容量を計測した。その結果を、表 10 に示した。表中、水系とは硫酸、塩酸、過塩素酸などの酸性電解液、または KOH、NaOH、LiOH などのアルカリ性電解液の使用が可能であるが、ここでは、8 N の KOH 水溶液を用いた。本発明のキャパシタ I は実施例 7 による電極を用いたキャパシタ、キャパシタ II は実施例 8 のルテニウム酸ナノシート修飾電極を用いたキャパシタである。表 10 からわかるように、本発明のキャパシタは、質量容量は従来のルチル型の 8 ～ 11 倍、電気二重層キャパシタの 2 ～ 3 倍、体積容量は従来のルチル型の 5 ～ 8 倍、電気二重層キャパシタの 9 ～ 12 倍の優れた結果が得られた。

【0063】



【表 1 0】

	電解液	m <sup>2</sup> /g	F/g	F/cc
活性炭電極	有機系	1800～2200	35～42	16～22
ルチル型電気化学 キャパシタ	水系	50～80	12	30
本発明： キャパシタ I	水系	350	94	150
本発明： キャパシタ II	水系	400	140	250

## 【 0 0 6 4】

## 【発明の効果】

本発明は、1 nm以下の厚みの層状結晶構造を有する層状ルテニウム酸化合物を提供する。この層状ルテニウム酸化合物は、電荷貯蓄能が従来の酸化ルテニウムに比べて大きく、電気化学素子の電極として有用である。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1 A】

本発明の層状ルテニウム酸カリウムの走査型電子顕微鏡写真を示す。

## 【図 1 B】

同じ走査型電子顕微鏡写真の拡大図を示す。

## 【図 2】

本発明の層状ルテニウム酸カリウムの粉末X線回折図形を示す。

## 【図 3 A】

本発明の層状ルテニウム酸カリウムの電子線回折像を示す。

## 【図 3 B】

本発明の層状ルテニウム酸カリウムの透過型電子顕微鏡写真を示す。

## 【図 4 A】

本発明のプロトン型層状ルテニウム酸水和物の走査型電子顕微鏡写真を示す。

## 【図 4 B】

同じ走査型電子顕微鏡写真の拡大図を示す。

## 【図 5】

本発明のプロトン型層状ルテニウム酸水和物の粉末X線回折図形を示す。

【図 6 A】

本発明のプロトン型層状ルテニウム酸水和物の電子線回折像を示す。

【図 6 B】

本発明のプロトン型層状ルテニウム酸水和物の透過型電子顕微鏡写真を示す。

【図 7】

本発明のセチルトリメチルアンモンニウム一層状ルテニウム酸層間化合物の走査型電子顕微鏡写真を示す。

【図 8】

本発明のエチルアンモンニウム一層状ルテニウム酸層間化合物の粉末X線回折図形を示す。

【図 9】

本発明のテトラブチルアンモンニウム一層状ルテニウム酸層間化合物の粉末X線回折図形を示す。

【図 1 0】

本発明のセチルトリメチルアンモンニウム一層状ルテニウム酸層間化合物の粉末X線回折図形を示す

【図 1 1】

本発明の炭素支持コロイド状層状ルテニウム酸ナノシートの走査型電子顕微鏡写真を示す。

【図 1 2】

本発明の炭素支持コロイド状層状ルテニウム酸ナノシートの粉末X線回折図形を示す。

【図 1 3】

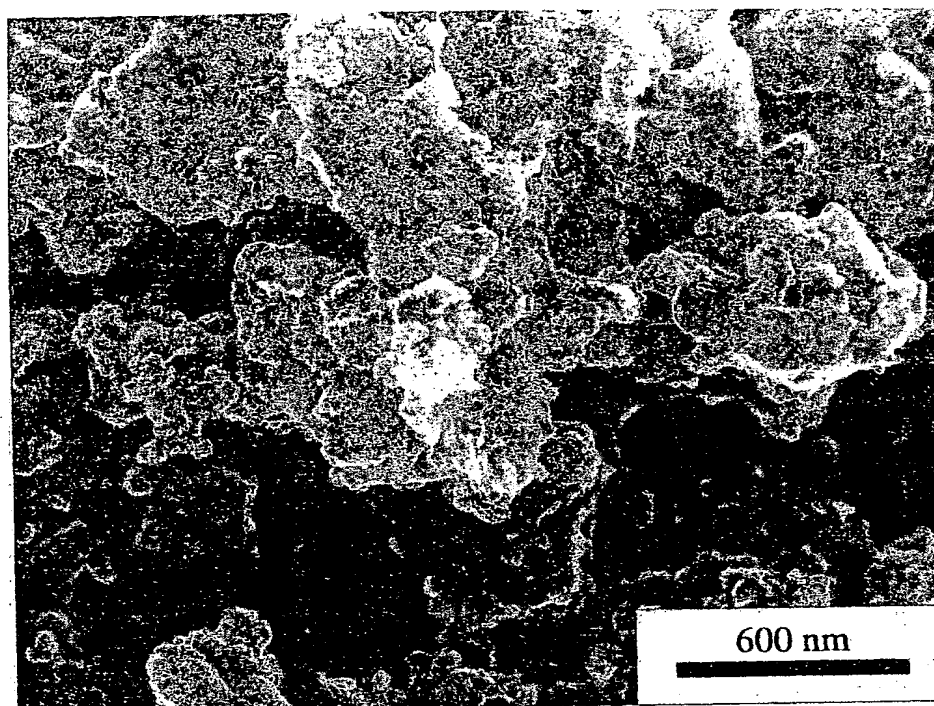
本発明のH R O / G C電極の5 0 0 ~ 2 m V / sで走査した時のサイクリックボルタモグラムを示す。

【図 1 4】

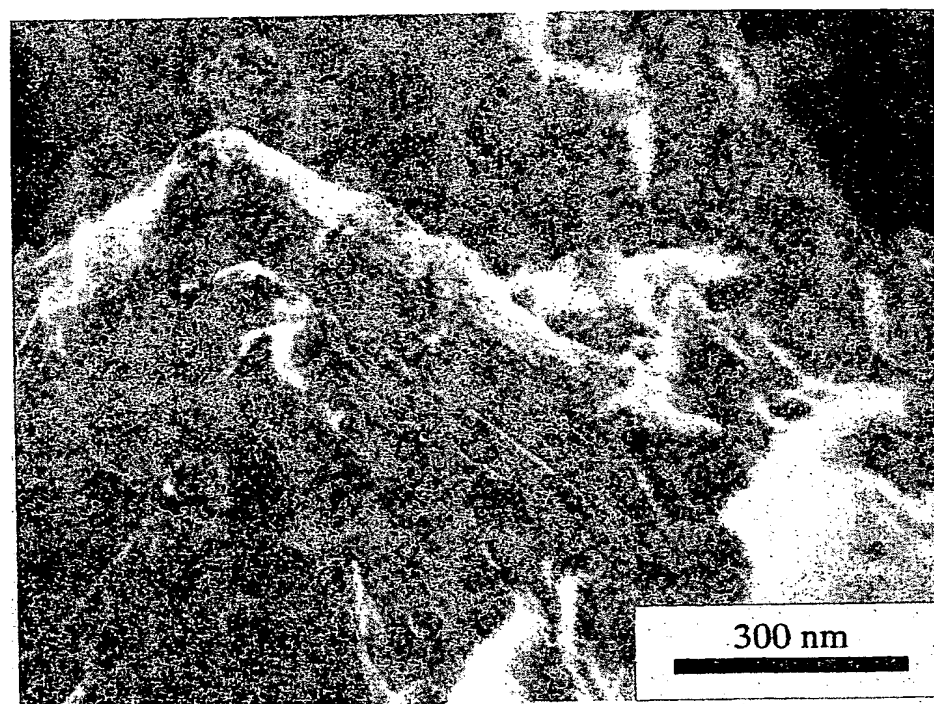
本発明のルテニウム酸ナノシート修飾電極の5 0 m V / sで走査した時のサイクリックボルタモグラムを示す。

【書類名】 図面

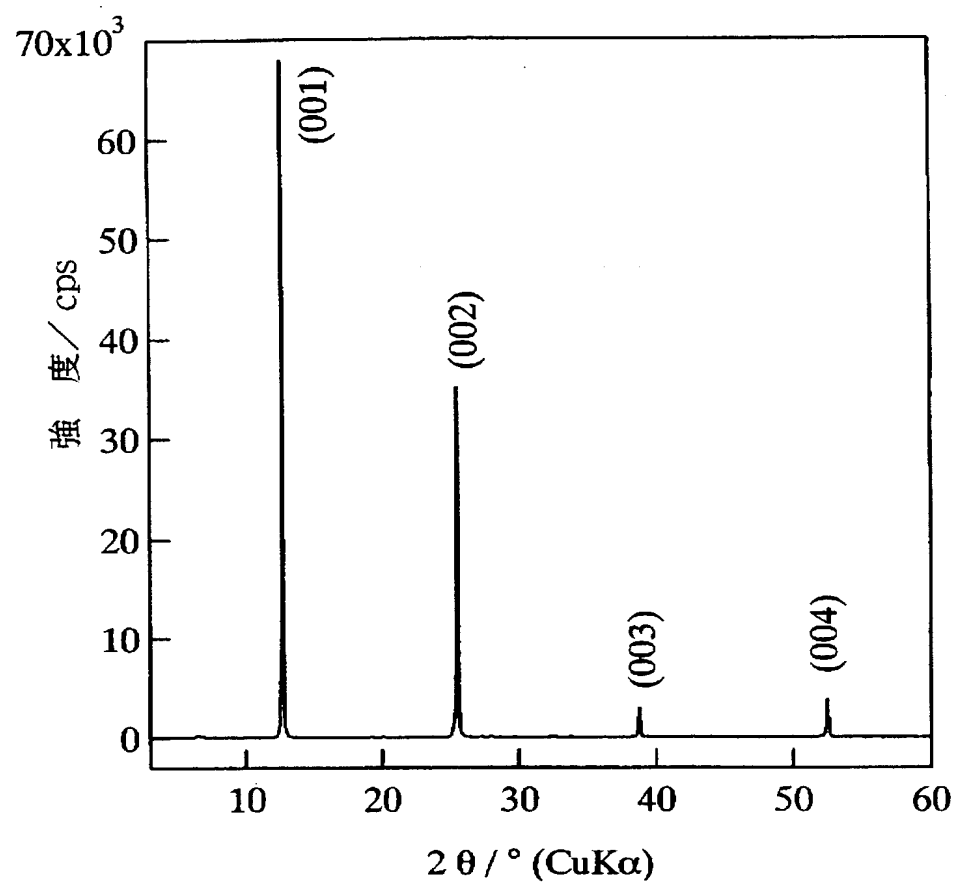
【図 1 A】



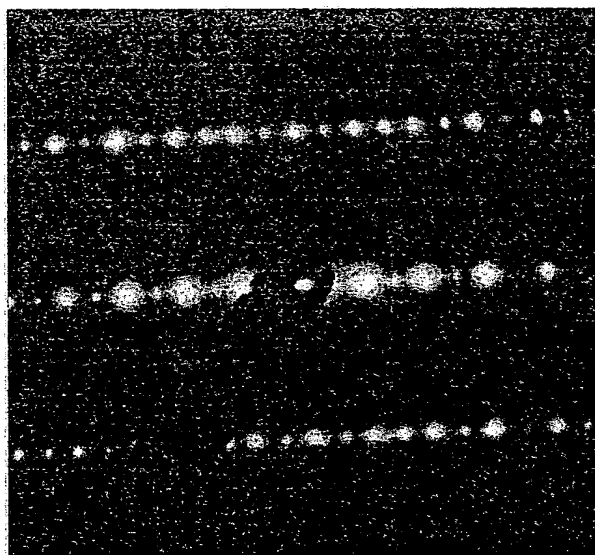
【図 1 B】



【図 2】



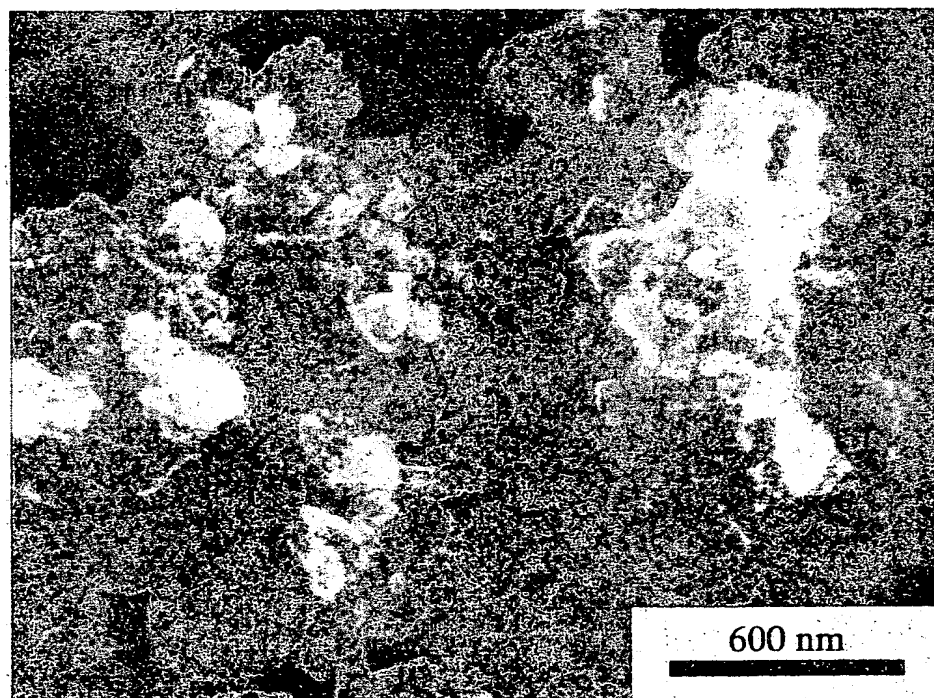
【図 3 A】



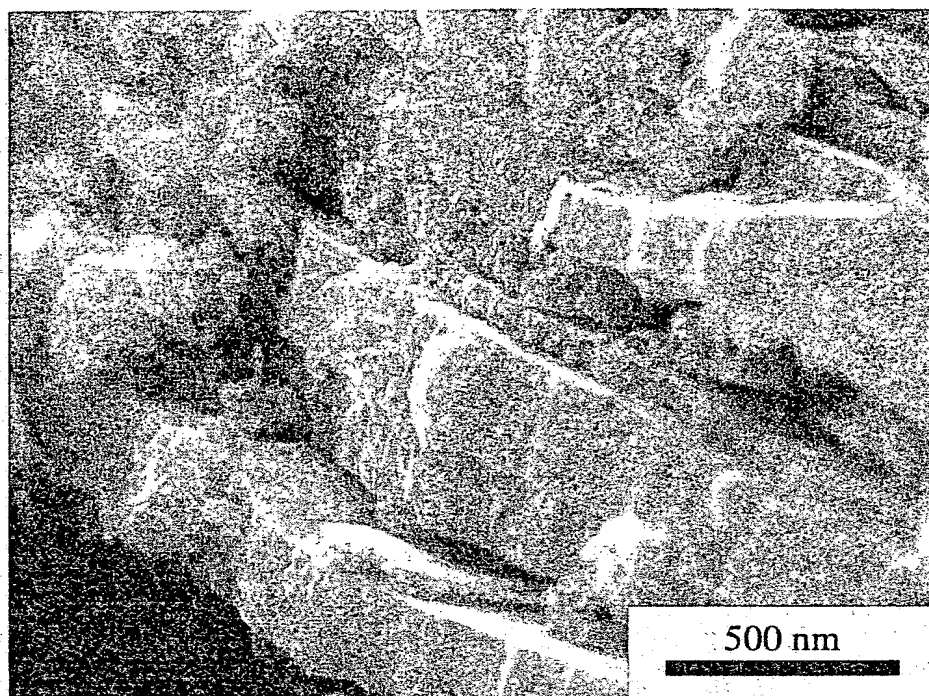
【図 3 B】



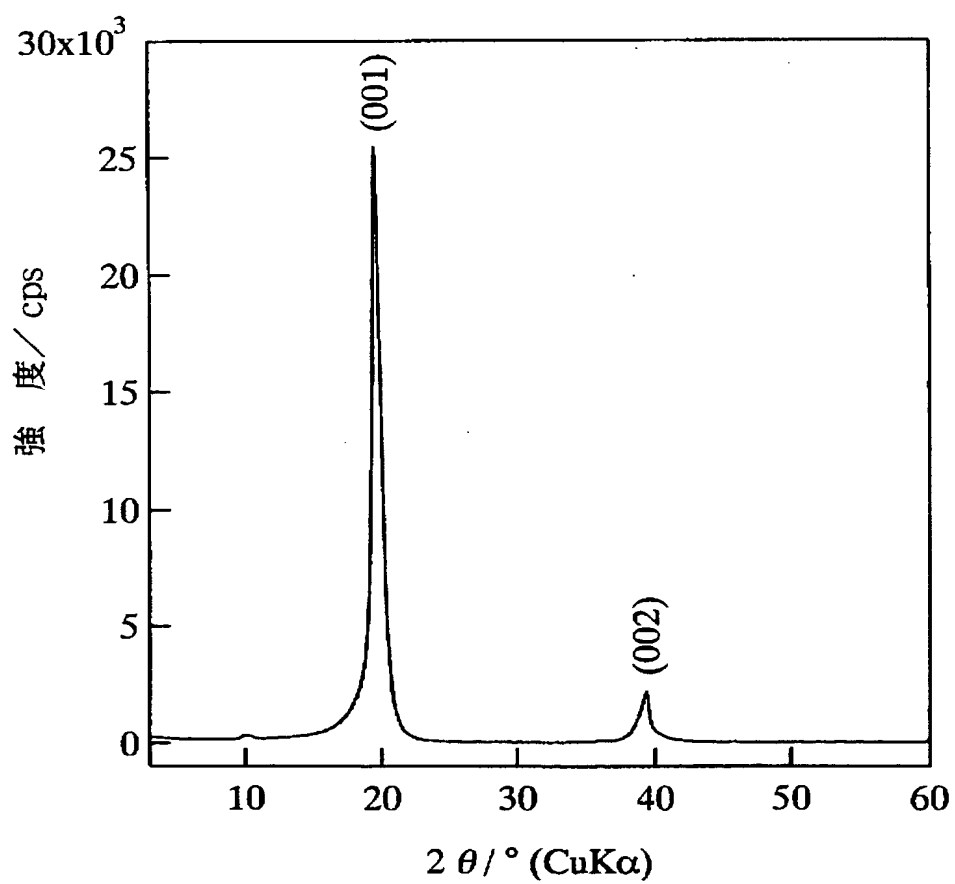
【図 4 A】



【図 4 B】



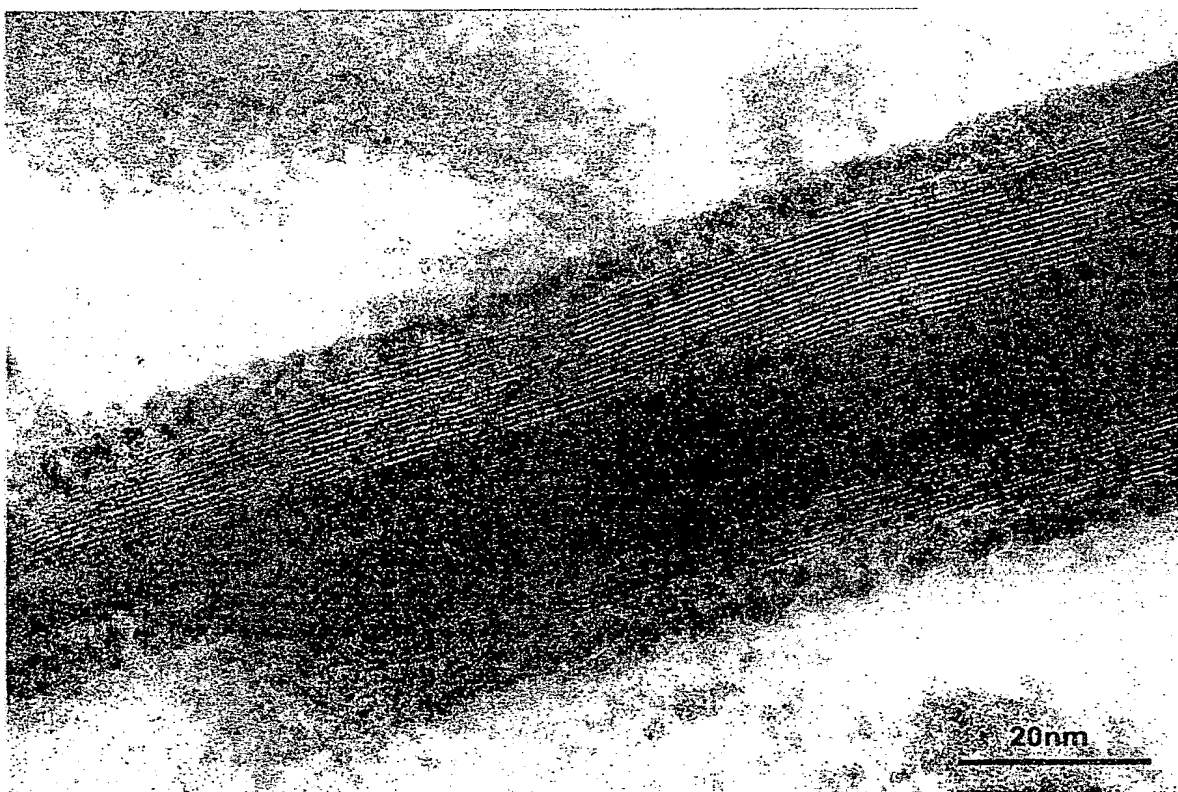
【図 5】



【図 6 A】



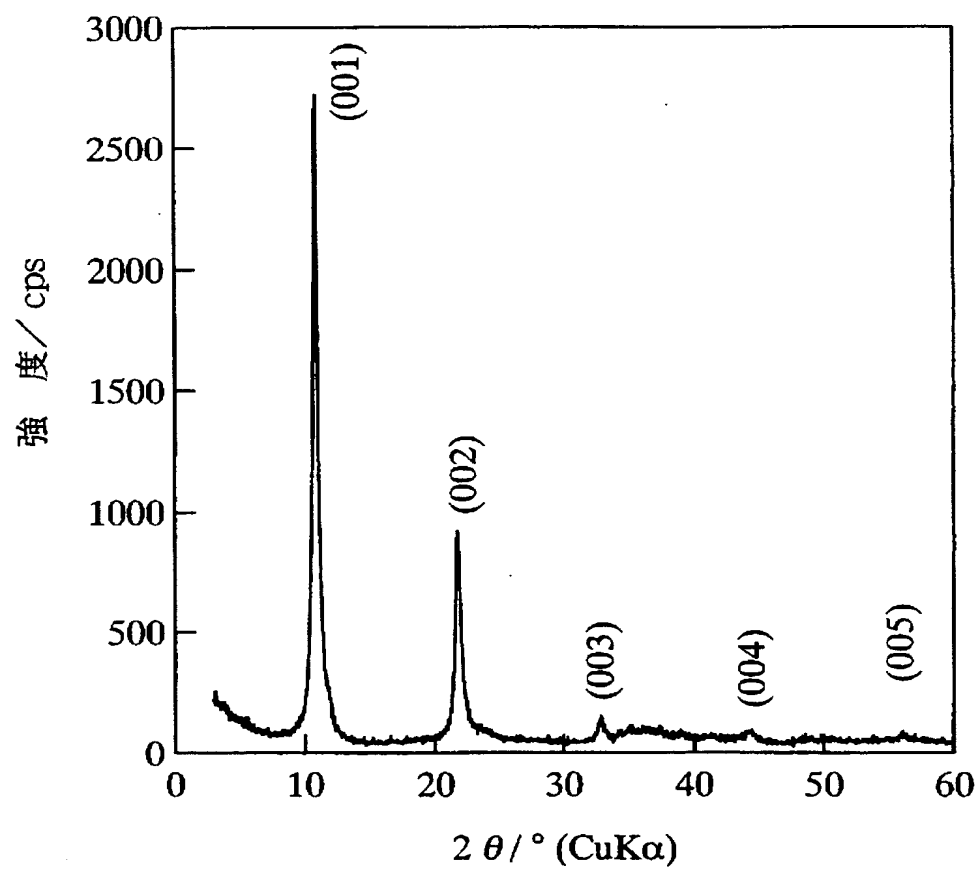
【図 6 B】



【図 7】

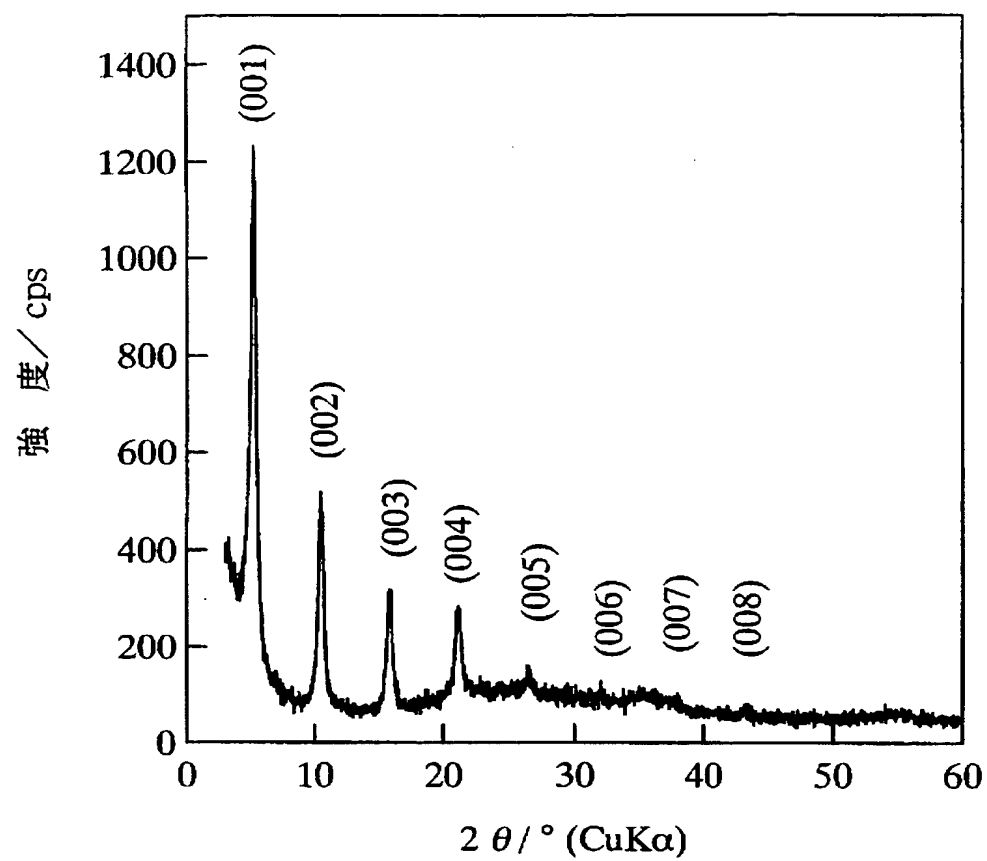


【図 8】

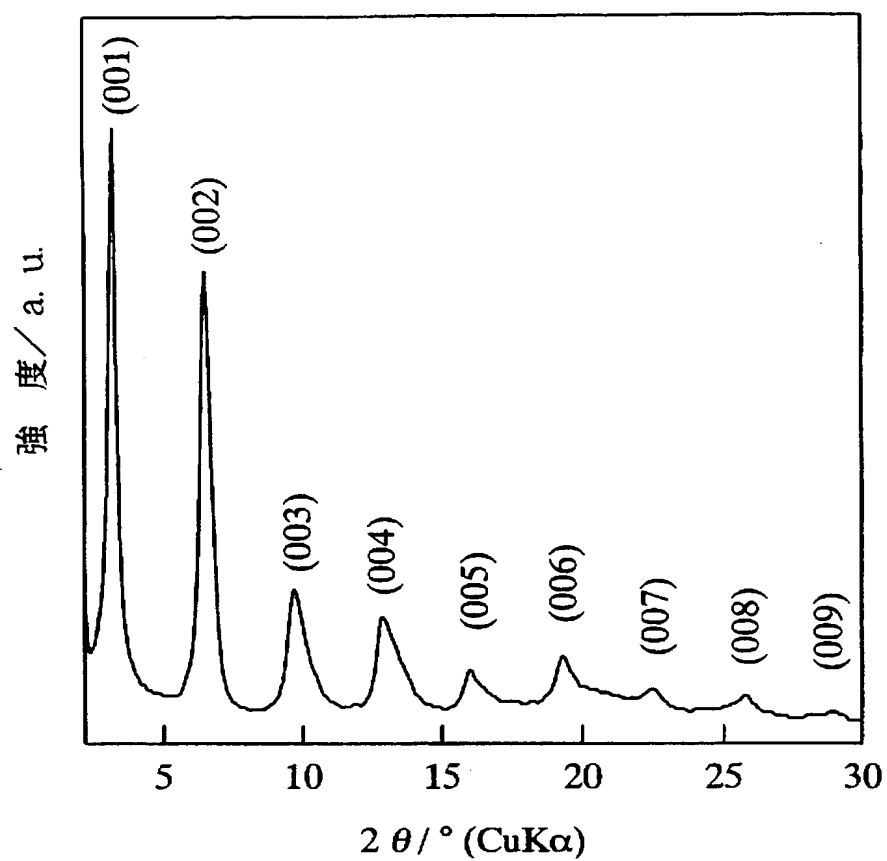




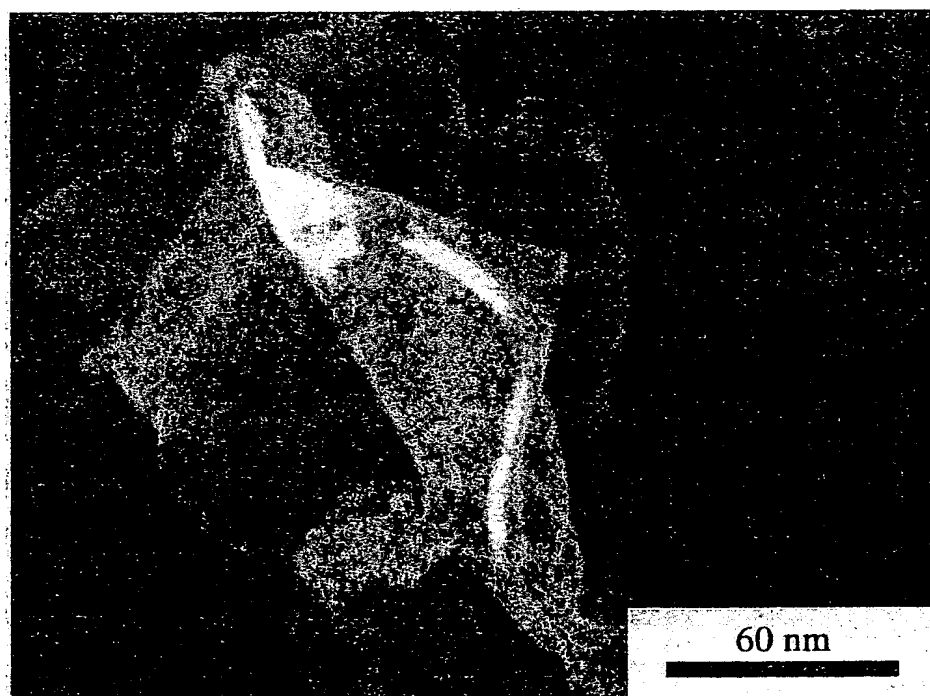
【図 9】



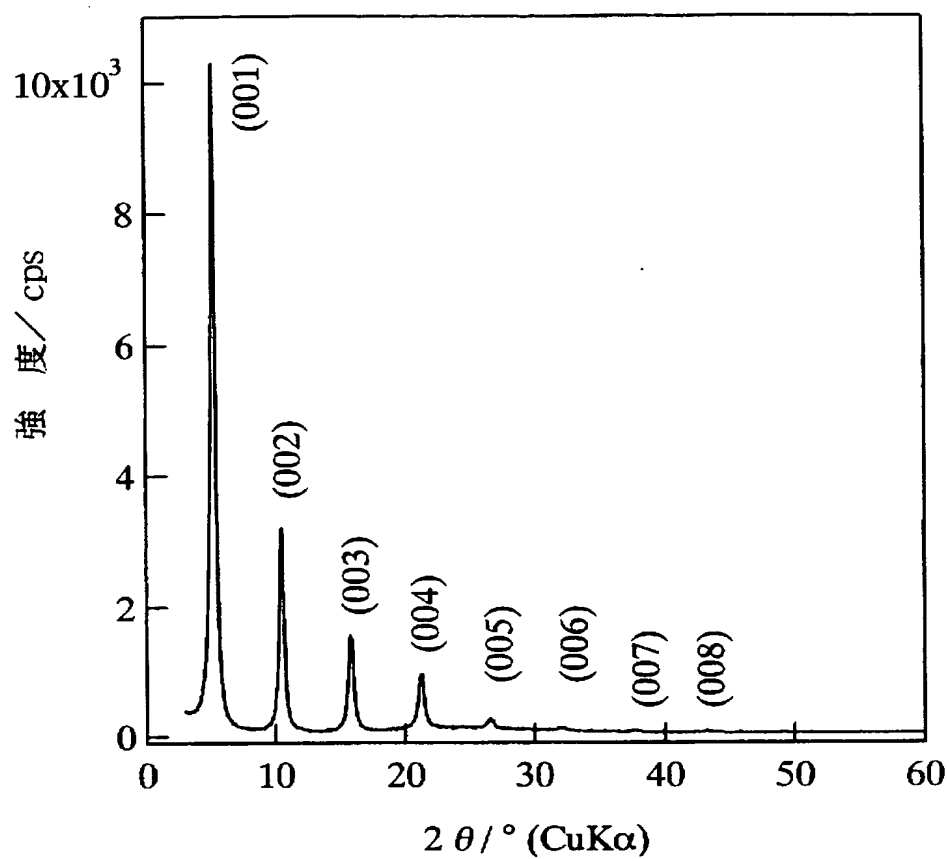
【図 10】



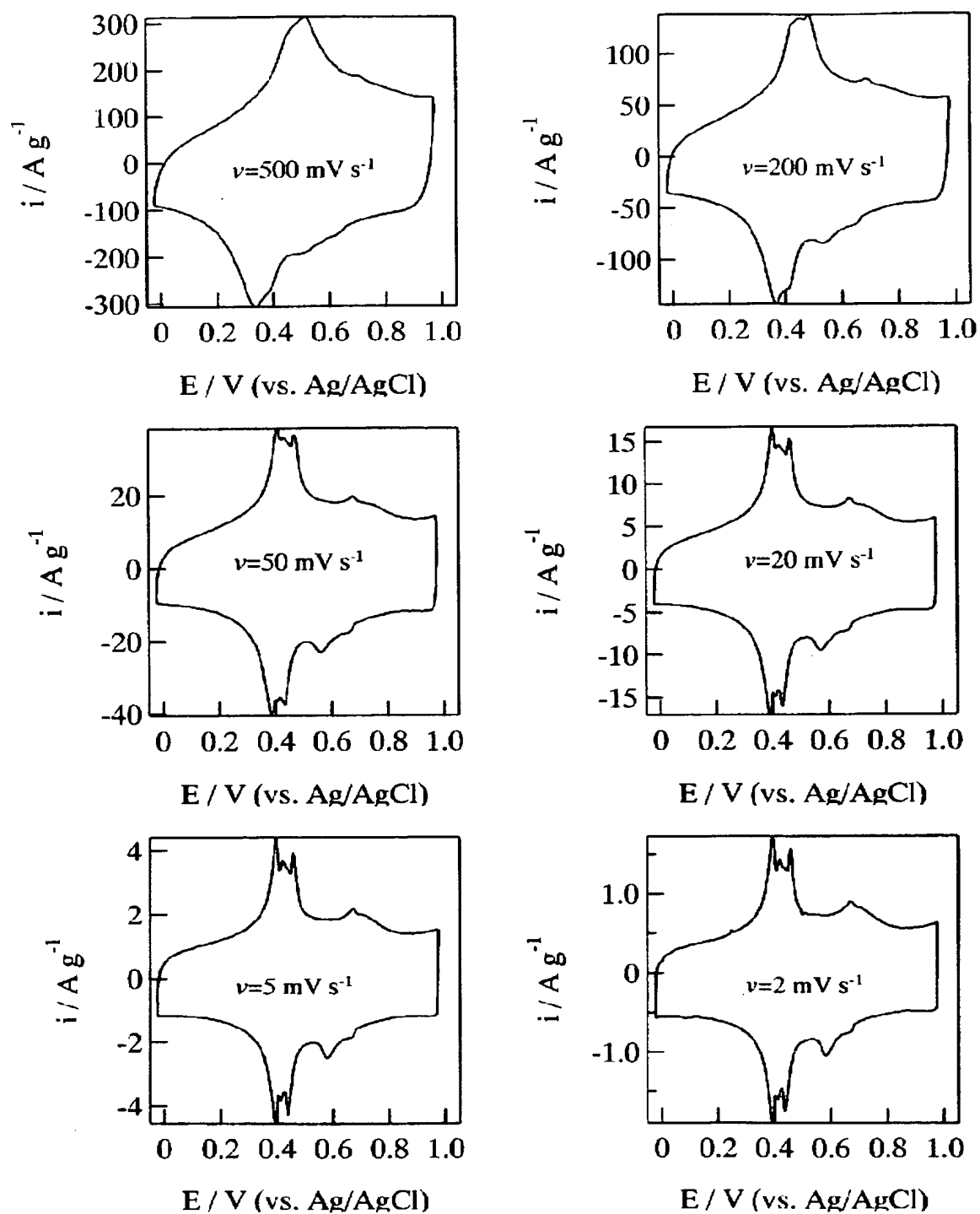
【図 11】



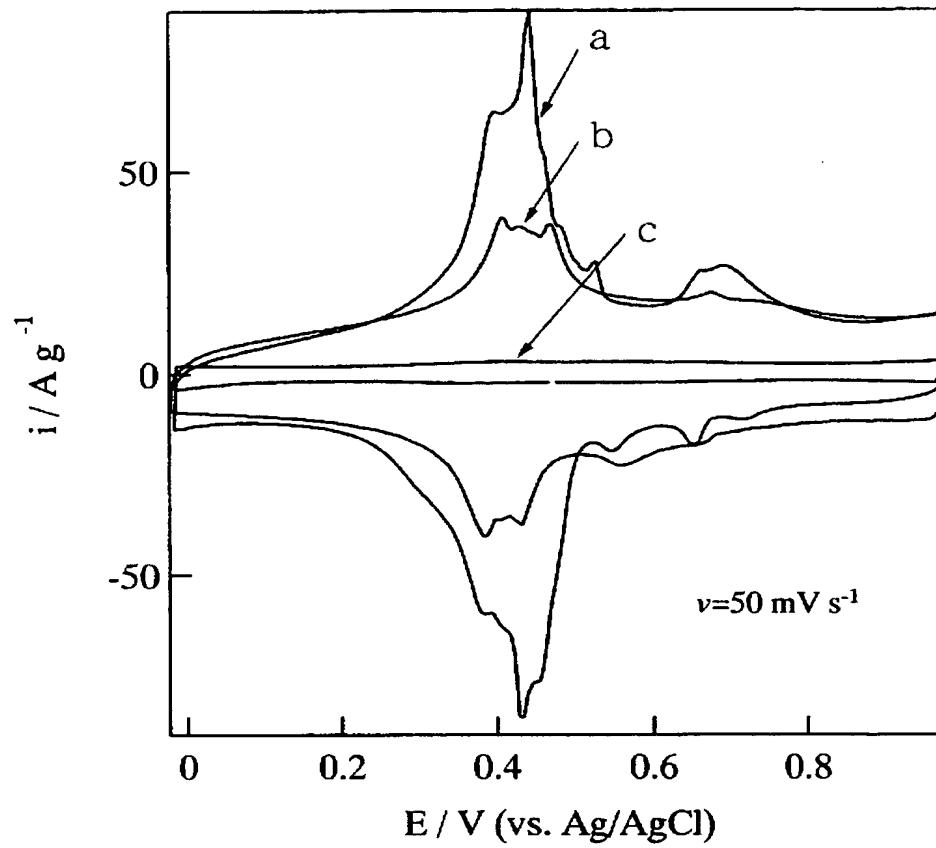
【図 12】



【図 13】



【図 14】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 活性面積の増大した層状ルテニウム酸化合物を提供する。

【解決手段】 (0 0 1)、(0 0 2)、(0 0 3)、および(0 0 4)の各面で強い回折強度を有し、厚みが1 nm以下の層状結晶構造を有する層状ルテニウム酸化合物。代表的な化合物は、式 $K_{x-y}H_yRuO_{2+0.5x} \cdot nH_2O$ で表されるプロトン型ルテニウム酸水和物である。

【選択図】 図 1 B

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 9 2 8 7 2
受付番号	5 0 3 0 0 5 2 1 7 8 7
書類名	特許願
担当官	田丸 三喜男 9 0 7 9
作成日	平成 1 5 年 4 月 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 3月28日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 9 2 8 7 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 0 3 1 1 6 6 8 2 ]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 3 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

長野県上田市中之条 1 2 4 - 2

氏 名

杉本 渉